

Uso de métodos multivariados N-way como aporte a la interpretación hidroquímica. Estudio de caso: cuenca arroyo Langueyú, Tandil, Buenos Aires

Rosario Barranquero¹, Rafael Pardo², Marisol Vega², Marcelo Varni³ y Alejandro Ruiz de Galarreta¹

¹ Centro de Investigaciones y Estudios Ambientales (CINEA)-UNICEN. Pje. Arroyo Seco s/n. Campus Universitario Tandil. CP 7000. Tandil, Buenos Aires, Argentina.

² Departamento de Química Analítica, Fac. de Ciencias, Universidad de Valladolid. Paseo de Belén 7. Campus Miguel Delibes. Valladolid, España.

³ Instituto de Hidrología de Llanuras "Dr. Eduardo J. Usunoff" (UNICEN-CIC-Municipalidad de Azul). República de Italia 780 C.C. 47 (B7300) Azul, Buenos Aires, Argentina.

Mail de contacto: rosariobarranquero@yahoo.com.ar

RESUMEN

Se evaluó el aporte de las técnicas quimiométricas a la interpretación hidroquímica, especialmente de los métodos multivariados multi-vía (N-way). El área de estudio, la cuenca del arroyo Langueyú, se localiza en el partido de Tandil y posee una superficie aproximada de 600 km². Sobre ella se asienta la ciudad de Tandil de 111.483 habitantes. Se consideraron 10 variables (conductividad, pH, bicarbonato, cloruro, sulfato, nitrato, calcio, magnesio, sodio y potasio), determinadas en 26 muestras, tomadas en 4 campañas (junio 2010, octubre 2010, febrero 2011 y junio 2011). Se identificaron tres procesos hidroquímicos principales que explican el comportamiento de los puntos de muestreo. Las técnicas quimiométricas multivariadas multi-vía resultan ser un buen apoyo para la interpretación de este conjunto de datos hidroquímicos, en función del modelo conceptual hidrodinámico, constituyen una excelente herramienta para complementar los métodos estadísticos clásicos, limitados a visualizar dos dimensiones, y representan un respaldo a las técnicas hidrológicas clásicas.

Palabras clave: cuenca del arroyo Langueyú, hidroquímica, quimiometría, métodos multivariados N-way.

ABSTRACT

The contribution of chemometric techniques to the hydrochemistry interpretation was evaluated, especially the multi-way multivariate methods (N-way). The study area was the Langueyú creek basin located in Tandil, with an area of approximately 600 km², on which sits the Tandil city of 111.483 inhabitants. For the statistical analysis 10 variables (conductivity, pH, bicarbonate, chloride, sulfate, nitrate, calcium, magnesium, sodium and potassium) were measured in 26 samples, collected during four field trips (June 2010, October 2010, February 2011 and June 2011). Three main hydrochemical processes that determine the sampling sites behavior were identified. Chemometric techniques are a good support for the interpretation of this hydrochemical dataset based on hydrodynamic conceptual model, are excellent tools to complement traditional statistical methods limited to two-dimensional display and support the results of classical hydrological techniques.

Keywords: Langueyú creek basin, hydrochemistry, chemometrics, N-way multivariate methods.

Introducción

La cuenca del arroyo Langueyú se ubica en la pampa húmeda argentina, y al igual que muchas otras regiones de la provincia de Buenos Aires, utiliza el agua subterránea para el consumo humano y el desarrollo de actividades industriales, agropecuarias, etc. Sobre ella se asienta la ciudad de Tandil, situada en el extremo sur (Figura 1) y que se extiende por 50 km² sobre la ladera norte de las sierras del

sistema de Tandilia y en parte del piedemonte; tiene una población de 111.483 habitantes (INDEC, 2010).

En este contexto, resulta de interés conocer en profundidad el recurso hídrico para lo cual los métodos quimiométricos multivariados pueden ser un excelente complemento a las herramientas clásicas. Su utilidad principal es identificar los procesos subyacentes que permiten explicar el comportamiento y variabilidad de un conjunto de datos de gran

tamaño (Massart et al., 1998). Entre estas herramientas el Análisis de Componentes Principales (PCA), diseñado para conjuntos de datos bidimensionales permite la construcción de modelos lineales simples proporcionando al mismo tiempo una fácil visualización de las relaciones entre los objetos y las variables (Simeonov et al., 2003).

El uso de métodos de componentes principales multi-modo y en múltiples vías como el análisis N-PCA permite la evaluación de un conjunto de datos considerando todas sus dimensiones en forma simultánea, por ejemplo: objetos, variables y tiempo. Las primeras aplicaciones de los métodos N-way se dieron en el área de la química, luego se sumaron un conjunto de ciencias naturales, y en los últimos años comenzaron a aplicarse, con mucha frecuencia, en el estudio de problemáticas ambientales (Smilde et al., 2004; Singh et al., 2006; Pere-Trepas et al., 2007; Pardo et al., 2008; Cid et al., 2011). Respecto al agua subterránea se han utilizado en algunos trabajos a nivel internacional (Ramesh Kumar y Riyazuddin, 2008; Singh et al., 2007); en tanto, a nivel nacional no se han hallado estudios antecedentes que apliquen específicamente componentes principales multi-modo (MA-PCA) y N-way.

Materiales y métodos

Área de estudio

Desde el punto de vista geomorfológico la cuenca del arroyo Langueyú está dividida en tres grandes sectores (Ruiz de Galarreta y Banda Noriega, 2005): sierras, piedemonte y llanura. A diferencia del sector de sierras y piedemonte, en la llanura el drenaje es poco definido y pobremente integrado, con cauces estrechos y cursos temporarios.

Por otra parte, la cuenca presenta dos unidades hidrogeológicas que se comportan de manera diferente con respecto a la admisión y circulación de agua (Ruiz de Galarreta y Banda Noriega, 2005): a) el basamento cristalino formado por rocas graníticas con diferentes grados de fracturación. Se encuentra aflorando en superficie en las sierras y se profundiza gradualmente hacia el Norte constituyendo la base del sistema acuífero poroso, y b) la cubierta sedimentaria cenozoica, que consiste en sedimentos pampeanos y pos-pampeanos formados por materiales loésicos con alto contenido de carbonato de calcio y otros materiales de origen fluvial.

El acuífero es libre (freático) y se recarga por precipitación con mayor tasa en el sector de sierras. La profundidad de los niveles freáticos se encuentra en el rango de 15 m en el Sur a 2 m en el Noreste. El sentido de flujo subterráneo es hacia el Noreste, siguiendo la superficie freática la morfología superficial pero con menor gradiente. La descarga regional del acuífero se produce hacia la depresión del río Salado y, localmente, en los cursos y afluentes principales del arroyo.

En general, el acuífero es influente respecto al arroyo Langueyú, aunque en algunas zonas, debido a cambios de condiciones hidráulicas, geológico-estructurales, y/o sectores de intensa explotación del acuífero, la relación influente/efluente cambia, aportando incluso las aguas del arroyo al acuífero en sectores puntuales.

Las características hidrogeológicas descriptas determinan un sector de sierras en el cual el acuífero se desarrolla en parte en medio fisurado y en parte en medio poroso, siendo la adquisición de sales escasa por la alta velocidad de circulación. En las zonas de piedemonte y llanura se presenta un paquete sedimentario entre 55 y 78 metros considerando los perfiles litológicos de los pozos de OST (zona media del área estudiada). El agua que circula por estos materiales tiene gran capacidad de enriquecerse en bicarbonatos, a través de la disolución de carbonatos, gracias a la acidez que ha adquirido por la reacción con CO₂ durante su infiltración a través de la zona no saturada.

El clima de Tandil, según la clasificación de Thornthwaite y Mather (1957), es subhúmedo-húmedo, mesotermal, con un déficit de agua poco significativo. De la aplicación del balance de agua para el período 1900-2000 se obtiene una precipitación media anual de 838 mm, una evapotranspiración real y potencial de 694 y 712 mm respectivamente, y un déficit poco significativo (18 mm) en los meses de diciembre, enero y febrero.

Muestreo y procedimientos analíticos

Entre diciembre de 2006 y mayo de 2007 se realizó una campaña de inventario de pozos existentes en toda la cuenca (Ruiz de Galarreta et al., 2007). Posteriormente se seleccionó un conjunto de perforaciones definiendo una red de monitoreo de 26 pozos (ver Figura 1) que fueron muestreados en: junio 2010, octubre 2010, febrero 2011 y junio 2011.

Se determinaron diez parámetros fisicoquímicos (conductividad, pH, bicarbonato, cloruro, sulfato, nitrato, calcio, magnesio, sodio

y potasio). Los análisis se realizaron en el Laboratorio de Análisis Bioquímicos y Minerales de la Facultad de Ciencias Veterinarias de la UNICEN (Tandil, Argentina) y en el Laboratorio de Técnicas Instrumentales Universidad de Valladolid (Valladolid, España) mediante el uso de métodos analíticos estándar (APHA, 2005).

Limitaciones de financiamiento e infraestructura para esta línea de investigación han impedido que se lleve adelante un estudio hidroquímico “clásico” detallado; razón por la cual, partiendo del modelo conceptual de funcionamiento del sistema que se conoce de estudios antecedentes realizados por el mismo grupo, se estudian las relaciones entre los parámetros hidroquímicos mediante una herramienta alternativa que permite justamente corroborar ese modelo conceptual. Dicha herramienta contribuye además a identificar las principales relaciones hidroquímicas en un único tratamiento, facilitando la visualización y

comprensión de las mismas al lector no experto en hidroquímica.

Análisis multivariado

El conjunto de datos utilizado en este trabajo tiene tres dimensiones (modos o vías): 10 parámetros o variables físico-químicas (nvar), determinadas en 26 puntos de muestreo (nsit), durante 4 campañas (ntiem). Los datos pueden ordenarse en una matriz de tres dimensiones \underline{X} (nsit x nvar x ntiem) o bien en una matriz desplegada a lo largo de la dimensión nvar, \underline{X}^{aug} ((nsit x ntiem) x nvar) con $26 \times 4 = 104$ filas y 10 columnas. A esta matriz desplegada se le puede aplicar el procedimiento de Análisis en Componentes Principales (MA-PCA) mientras que la matriz \underline{X} sólo puede ser estudiada a través del Análisis en Componentes Principales multi-vía (N-PCA) con procedimientos tales como PARAFAC o Tucker3.

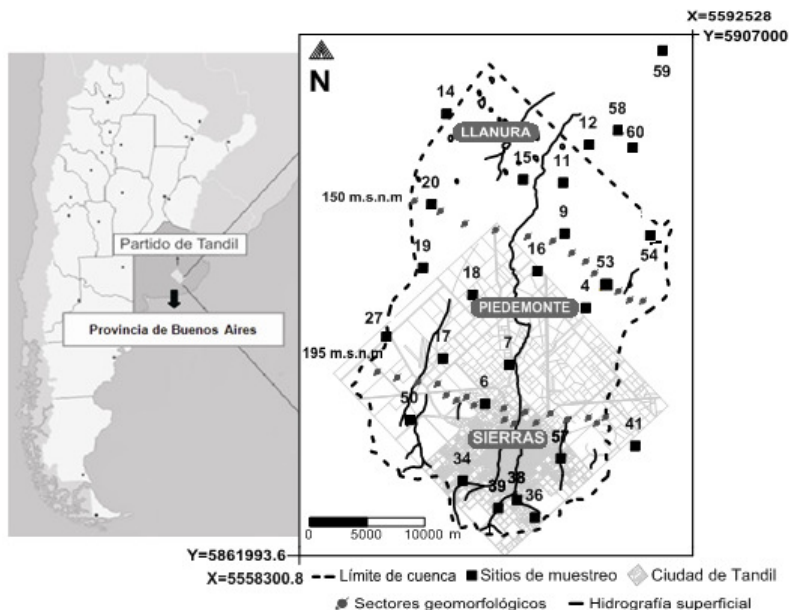


Figura 1. Ubicación y vista esquemática de la cuenca del arroyo Languetú con sectores geomorfológicos y sitios de muestreo de agua subterránea. Fuente: elaboración propia.

Análisis de Componentes Principales (MA-PCA)

Para el análisis MA-PCA se descompone la matriz \underline{X}^{aug} de acuerdo a:

$$x_{ij}^{aug} = \sum_{f=1}^{NF} u_{if}^{aug} v_{jf} + e_{ij}$$

siendo u_{if}^{aug} y v_{jf} las puntuaciones (scores) y las cargas (loadings) de las matrices con dimensiones ((nsit x ntiem) x NF) y (nvar x NF) respectivamente, y e_{ij} un término de error correspondiente a la varianza no explicada de los elementos x_{ij}^{aug} de la matriz \underline{X}^{aug} . NF es el número de factores, que se elige lo más

pequeño posible pero explicando una cantidad significativa de varianza.

El método MA-PCA permite visualizar las relaciones entre las filas y columnas de matrices bidimensionales, ya que las cargas V_{if} proporcionarán información útil sobre las relaciones entre las variables (parámetros físico-químicos), pero la información espacio-temporal de las otras dimensiones (puntos de muestreo y tiempo) aparecerá mezclada en las puntuaciones U_{if} , lo que complica la interpretación del modelo y limita su utilidad (Cid et al., 2011).

Análisis de Componentes Principales en varias vías (N-PCA)

Los métodos N-PCA no requieren el reordenamiento previo de la matriz y su principal ventaja es que permiten la identificación de la información correspondiente a cada uno de los tres modos o vías: sitios o puntos de muestreo (información espacial), variables fisicoquímicas (comportamiento hidroquímico) y campañas de muestreo (información temporal), lo que facilita la interpretación del modelo de funcionamiento del sistema. Los algoritmos de N-PCA más utilizados son PARAFAC y Tucker3 que conducen a modelos ligeramente diferentes.

El modelo Tucker3 descompone la matriz \mathbf{X} según la siguiente fórmula (Henrion, 1994):

$$x_{ijk} = \sum_{p=1}^P \sum_{q=1}^Q \sum_{r=1}^R a_{ip} b_{jq} c_{kr} g_{pqr} + e_{ijk}$$

siendo a_{ip} , b_{jq} y c_{kr} las cargas de las matrices \mathbf{A} , \mathbf{B} y \mathbf{C} con dimensiones (nsit \times P), dimensiones (nvar \times Q) y (ntiem \times R), respectivamente, llevando la información contenida en las tres vías o modos de \mathbf{X} . El término g_{pqr} denota el elemento (p, q, r) de la matriz \mathbf{G} (P \times Q \times R), que idealmente debería ser una matriz superdiagonal (Leardi et al., 2000), y que da cuenta de las interacciones entre las tres vías. El término que se refiere de nuevo a la información no explicada como en MA-PCA. El número de factores, nuevamente, debe ser lo más pequeño posible siempre y cuando se explique una cantidad significativa de la varianza (Pravdova et al., 2001).

Con el método PARAFAC se descompone la matriz de acuerdo al siguiente algoritmo (Bro, 1997):

$$x_{ijk} = \sum_{f=1}^{NF} a_{if} b_{jf} c_{kf} + e_{ijk}$$

El procedimiento también proporciona las cargas de las tres matrices \mathbf{A} , \mathbf{B} y \mathbf{C} , con

dimensiones (nsit \times NF), (nvar \times NF) y (ntiem \times NF) cuyos elementos son a_{ip} , b_{jq} y c_{kr} respectivamente, mientras que x_{ijk} y e_{ijk} tienen el mismo significado que en el algoritmo anterior.

El modelo PARAFAC puede ser considerado como una simplificación del Tucker3, con el mismo número de factores, NF, para cada modo y con todos los elementos de la superdiagonal de la matriz \mathbf{G} iguales a 1. Una vez más, NF se mantiene tan pequeño como sea posible.

La interpretación de ambos modelos es algo diferente. Mientras que PARAFAC puede interpretarse de manera similar al MA-PCA, los resultados de Tucker3 deben analizarse teniendo en cuenta la magnitud y el signo de los elementos no nulos de la matriz \mathbf{G} (Pardo et al., 2008).

Para los cálculos estadísticos se utilizó el software MINITAB 13.0 (Minitab Inc.) y MATLAB 6.0 (The MathWorks Inc.). Los análisis PARAFAC y Tucker3 se llevaron a cabo con "N-way toolbox" para MATLAB (Andersson y Bro, 2000).

Resultados y discusión

Estadística descriptiva

En la Tabla 1 se resumen los estadísticos descriptivos del conjunto de datos de la campaña junio 2010 utilizada para realizar la caracterización hidroquímica general. Cabe destacar que para este análisis y los posteriores se utilizaron como apoyo e insumo en la interpretación: el modelo conceptual de funcionamiento del sistema con el que ya se contaba y las herramientas de análisis hidroquímico "clásicas" (gráficos hidroquímicos, índices, etc.).

Las muestras pueden clasificarse como dulces y de una dureza moderada (Custodio y Llamas, 1983) con niveles por debajo de 400 mg/l CaCO_3 que es el máximo permitido por el Código Alimentario Argentino (CAA). Todos los aniones aumentan en el sentido del flujo porque el Norte de la cuenca no es una zona estricta de descarga regional y no ha habido suficiente contacto con el material sedimentario; esto condiciona a la no saturación para ninguno de los aniones. El bicarbonato es el anión predominante, mientras que el sulfato es el menos abundante en todos los sitios de muestreo.

En cuanto a los cationes el sodio es el predominante en la mayoría de las muestras, mientras que unas pocas son cálcicas y/o magnésicas. Se calculó el índice de desequilibrio siendo negativo en toda el área de

estudio, lo que indica que hay intercambio iónico.

Tabla 1. Estadísticos descriptivos del conjunto de datos junio 2010. Fuente: elaboración propia.

Parámetros*	Media	Mediana	Desviación estándar	Mínimo	Máximo
Conductividad	820	800	154	480	1332
pH	7,59	7,58	0,26	6,89	8,40
Bicarbonatos	485,1	481,9	93,2	268,4	732,0
Cloruros	36,7	34,7	16,7	14,0	99,5
Sulfatos	17,3	12,7	15,9	2,4	106,7
Nitrato	27,1	23,6	19,1	3,2	111,4
Calcio	40,2	35,8	20,7	10,3	115,7
Magnesio	21,8	20,5	8,9	8,2	45,8
Sodio	117,7	118,3	60,0	17,4	253,4
Potasio	13,5	9,8	13,8	1,3	81,0

*Todos los parámetros en mg/l excepto la conductividad en $\mu\text{S}/\text{cm}$ y el pH adimensional

MA-PCA

En el análisis anterior se han considerado los sitios de muestreo en función de las variables pero no se ha incluido en el análisis la variable temporal. Esto sólo puede hacerse teniendo en cuenta al mismo tiempo los resultados de las campañas de muestreo sucesivas, es decir, el conjunto de datos de la matriz **X**, de dimensiones $(26 \times 10 \times 4)$.

En primer lugar, la matriz **X** fue desplegada para formar **X^{aug}** con dimensiones (104×10) . El conjunto de datos fue previamente auto-escalado, resultando todas las variables con media cero y varianza unitaria, para evitar los problemas debidos a la diferente magnitud de los datos y de las escalas de medida de los parámetros físico-químicos. El pH se linealizó transformándolo a "acidez".

A través de MA-PCA se extrajeron tres componentes significativos (PC) con valores propios mayores que la unidad. PC1, que explica el 40,5% de la varianza analizada, se asocia a las variables originales conductividad, bicarbonato, cloruro, sulfato y sodio; PC2, 16,3% de la varianza, relacionado con nitrato, calcio, magnesio y potasio y, finalmente, PC3, explica el 11,4% de varianza y está relacionado con la acidez y contribuciones menores de otras variables.

La Figura 2a muestra el gráfico de cargas de los dos primeros componentes. En él pueden distinguirse dos grupos principales de variables en el espacio abstracto de los componentes, separados a lo largo del eje PC1. El primer grupo consiste de conductividad, bicarbonato, cloruro, sulfato, sodio, y potasio con cargas PC1 positivas; mientras que el segundo está formado por la acidez, nitrato, calcio y magnesio con valores de PC1 negativos. Los gráficos de PC3-PC1 confirmaron estas agregaciones.

En la Figura 2b se muestra el gráfico de puntuaciones de los dos primeros componentes, en el que puede verse claramente un patrón de aumento de PC1 según el eje Sur-Norte del área de estudio, es decir un aumento de PC1 a lo largo de la dirección del flujo.

Lamentablemente la aparición mezclada de información espacial (puntos de muestreo) y temporal (campañas de muestreo) en las puntuaciones (Pardo et al., 2008 y et Cid al., 2011), no permite extraer más conclusiones.

N-way PCA

Como se mencionó en la metodología los modelos N-PCA (PARAFAC y Tucker3), a diferencia de los MA-PCA, trabajan con la estructura tridimensional de **X**, lo que permite separar la información correspondiente a cada vía. Como para MA-PCA, el conjunto de datos fue previamente auto-escalado.

PARAFAC

Fueron evaluados todos los modelos PARAFAC posibles y el valor de NF fue seleccionado mediante el parámetro de coherencia central (core concordance) (Bro, 1997). La complejidad óptima se encontró con un modelo de dos factores (coherencia central = 100%) que explica el 50,9% de la varianza total (38,3% y 12,6% para los factores 1 y 2, respectivamente). Los modelos con mayor dimensionalidad tuvieron valores de coherencia central inferiores y por lo tanto fueron rechazados (Bro, 1997).

La interpretación de los modelos PARAFAC se basa, de una manera similar al PCA clásico, en la existencia (o ausencia) de correlaciones entre las cargas de los tres modos, mediante la comparación simultánea dentro de cada factor de las magnitudes y signos de las cargas de cada vía.

Como puede observarse en la Figura 3, el Factor 1 presenta cargas positivas para todo el modo C1 (Figura 3C1) con un valor prácticamente constante. En B1, espacio vinculado a las variables (Figura 3B1), y A1, espacio vinculado a las muestras (Figura 3A1) pueden identificarse dos grupos para los cuales el Factor 1 es significativo: a) uno está formado por pozos con cargas positivas A1 (12, 14, 15, 20, 53, 54, 58 y 59) que se correlacionan positivamente con las variables (Figura 3B1) que tienen cargas B1 positivas (conductividad, bicarbonato, cloruro, sulfato, sodio y potasio); b) el otro reúne a los puntos de muestreo con cargas negativas A1 (Figura 4A1), es decir los pozos 6, 17, 34, 36, 38, 39, 50 y 57 que se correlacionaron con acidez, nitrato, calcio y

magnesio que presentan cargas negativas en B1 (Figura 3B1). Por lo tanto el Factor 1 contiene información acerca del aumento de la salinidad en el sentido del flujo y de la contaminación por nitratos. El comportamiento opuesto del calcio y el magnesio respecto al sodio y al potasio se puede atribuir al proceso de intercambio iónico que se ha demostrado a través de herramientas hidroquímicas clásicas. A su vez las muestras con contenido elevado de nitratos se presentan mayormente en el sector sur de la cuenca, producto de la influencia antrópica de la ciudad de Tandil.

Vale la pena añadir que las cargas del modo B1 de PARAFAC tienen un patrón muy similar a las cargas de PC1 resultantes de la aplicación de MA-PCA, lo que confirma la robustez de las relaciones entre los parámetros físico-químicos incluidos en este factor. Por otro lado, el Factor

1 no es útil para interpretar el comportamiento de los puntos de muestreo 4, 7, 9, 11, 16, 18, 19, 27, 41 y 60, con cargas A1 insignificantes o nulas.

Para el Factor 2, las cargas de los modos B2 y C2 fueron en todos los casos positivas (Figura 3B2 y 4C2, respectivamente), por lo que este factor será significativo sólo para los puntos (Figura 3A2) con cargas A2 positivas y de valores altos (6, 14, 36, 50, 57 y 60). Estos puntos están relacionados con todos los parámetros físico-químicos, principalmente con la conductividad, el bicarbonato y el magnesio. La similitud entre C1 y C2 sugiere un comportamiento común de ambos factores respecto al tiempo, que resulta difícil de interpretar considerando la información hidroquímica.

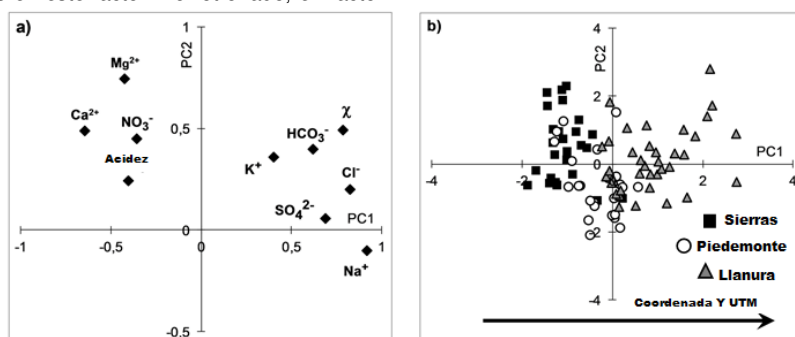


Figura 2. Resumen gráfico de MA-PCA aplicado al conjunto de la matriz de datos **Xaug**. a) Diagrama de cargas. b) Diagrama de puntuaciones. Fuente: elaboración propia.

Tucker3

Se evaluaron todos los posibles modelos Tucker3 seleccionando finalmente el modelo [2 2 1] que explica un 50,7% de la varianza, porcentaje similar al PARAFAC2. El hecho de que sólo se precise en este caso una dimensión en el modo C es coherente con los patrones temporales similares encontrados para los dos factores PARAFAC.

La interacción [1 1 1] explica el 38,2% de la varianza y tiene características prácticamente idénticas al Factor 1 de PARAFAC. Por su parte, la interacción [2 2 1] abarca un 12,5% de la varianza y es muy similar a su equivalente en el modelo PARAFAC, el Factor 2. La posibilidad de selección de un único factor para el modo C hizo posible una explicación más sencilla de la estacionalidad. Se encontró una correlación negativa $r = -0,750$ ($p = 0,250$) entre las cargas C1 del modelo Tucker3 [1 1 1] y las variaciones

de niveles freáticos, lo que sugiere la presencia de procesos de dilución/concentración.

Conclusiones

Los modelos multivariados aplicados en este estudio ponen de manifiesto dos interacciones principales, subyacentes al conjunto de datos, lo que lleva a definir dos componentes que explican respectivamente alrededor del 38 y el 13% de la información. El modelo Tucker3 [2 2 1] ha mostrado ser el más simple y eficiente para explicar el comportamiento hidrológico del acuífero estudiado.

El primer término resume: a) el intercambio iónico entre calcio/magnesio y sodio/potasio, que origina una evolución en el sentido de flujo de muestras de tipo bicarbonatadas cálcicas y/o magnésicas a bicarbonatadas sódicas; b) el aumento a lo largo del mismo eje sur-nordeste, de las concentraciones de los principales aniones y de la conductividad y c) el

comportamiento singular del ión nitrato claramente típico de un origen antrópico. Estas afirmaciones son consistentes con el análisis individual de cada campaña, así como con la geología de la zona.

El segundo término, que no está relacionado con un proceso hidroquímico definido, explica el papel desempeñado por conductividad, bicarbonato, magnesio, y en menor presencia, nitrato y calcio.

Las variaciones estacionales sólo pudieron ser visualizadas con los métodos multi-vía. El modelo PARAFAC originó dos comportamientos temporales diferentes difíciles de interpretar, por lo que se prefirió el modelo Tucker3 [2 2 1], con un único componente temporal para explicar en forma global el conjunto de datos.

La variación estacional está correlacionada, de modo estrecho y con carácter negativo, con las variaciones del nivel freático; esto

representa los procesos alternados de concentración/dilución de sales. La falta de significación de la correlación puede ser debida al pequeño número de campañas consideradas.

Las técnicas quimiométricas multivariadas son herramientas útiles para la interpretación de este conjunto de datos hidroquímicos en función del modelo conceptual hidrodinámico. Particularmente los modelos multi-vía vías permiten visualizar el comportamiento hidroquímico espacial y temporal en forma simultánea, lo que representa un avance respecto a las técnicas de interpretación hidroquímica convencionales que sólo pueden analizar 2 dimensiones como máximo. Las correlaciones existentes entre los parámetros, integradas por el modelo n-way, son la base de los métodos tradicionalmente empleados en hidrología para estudiar los acuíferos.

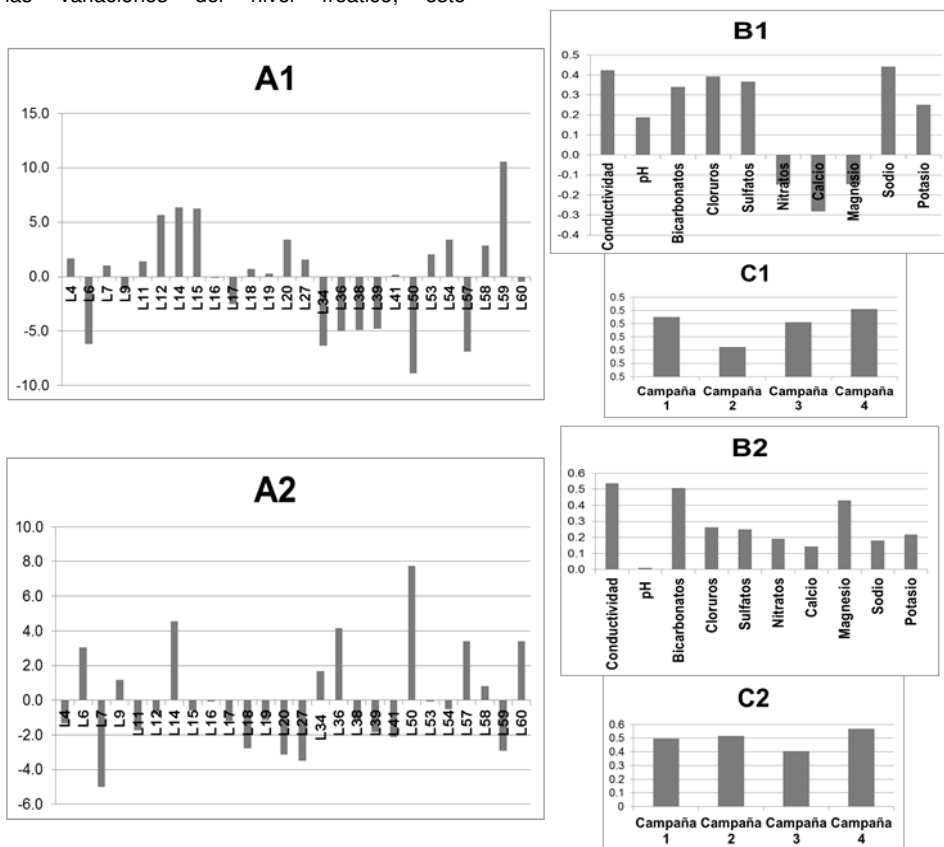


Figura 3. Cargas de los dos factores del modelo PARAFAC en los modos A, B y C. Fuente: elaboración propia.

Referencias

- Andersson, C. A. y Bro R. 2000. The N-way toolbox for MATLAB. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 52: 1-4.
- APHA, Eaton, A. D., Clesceri, L. S., Rice, E. W., Greenberg, A. E. y Franson, M.A.H. (eds). 2005. *Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater* (21st Edition). APHA: Washington, D.C.
- Bro, R. 1997. PARAFAC. Tutorial and applications. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 38: 149-201.
- CAA, *Código Alimentario Argentino*, Ley 18.284/1969 y Decreto 2126/1971
- Cid, F. D., Antón, R. I., Pardo, R., Vega, M. y Caviedes-Vidal, E. 2011. Modelling spatial and temporal variations in the water quality of an artificial water reservoir in the semiarid Midwest of Argentina. *Analytica Chimica Acta* 705: 243-252.
- Custodio, E. y Llamas, M. 1983. *Hidrología Subterránea*. Tomos I y II Ed. Omega. Barcelona; p.1157.
- Henrion, R. 1994. N-way principal component analysis theory, algorithms and applications. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 25: 1-23.
- INDEC, 2010. http://www.censo2010.indec.gov.ar/preliminares/cuadro_resto.asp. Acceso: 21/12/2011.
- Leardi, R., Armanino, C. y Lanteri, S., Alberotanza, L. 2000. Three-mode principal component analysis of monitoring data from Venice lagoon. *Journal of Chemometrics* 14: 187-195.
- Massart, D.L., Vandeginste, B.G. M, Buydens L. M. C., de Jong S., Lewi P. J. y Smeyers-Verbeke J. 1998. *Handbook of Chemometrics and Qualimetrics: Part B*, Elsevier: Amsterdam; 876.
- Pardo, R., Vega, M., Debán, L., Cazurro, C. y Carretero, C. 2008. Modelling of chemical fractionation patterns of metals in soils by two-way and three-way principal component analysis. *Analytical Chimica Acta* 606: 26-36.
- Peré-Trepat, E., Ginebreda, A. y Tauler, R. 2007. Comparison of different multiway methods for the analysis of geographical metal distributions in fish, sediments and river waters in Catalonia. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 88: 69-83.
- Pravdova, V., Walczak, B., Massart, D.L., Robberecht, H., Van Cauwenbergh, R., Hendrix, P. y Deelstra, H. 2001. Three-way Principal Component Analysis for the Visualization of Trace Elemental Patterns in Vegetables after Different Cooking Procedures. *Journal of food composition and analysis* 14: 207-225.
- Ramesh Kumar, A. y Riyazuddin, P. 2008. Application of chemometric techniques in the assessment of groundwater pollution in a suburban area of Chennai city, India A. *Current science*, Vol. 94, No. 8, 25.
- Ruiz de Galarreta, A. y Banda Noriega, R. 2005. Geohidrología y evaluación de nitratos del Partido de Tandil, Buenos Aires, Argentina. *Actas del IV Congreso Argentino de Hidrogeología y II Seminario Hispano-Latinoamericano sobre temas actuales de la Hidrología Subterránea*, Blarasin M, Cabrera A, Matteoda (eds). UNCR: Río Cuarto, Córdoba; 99-108.
- Ruiz de Galarreta, A., Varni, M., Banda Noriega, R. y Barranquero, R. 2007. Caracterización geohidrológica preliminar en la cuenca del arroyo Langueyú, Partido de Tandil, Buenos Aires. V Congreso Argentino de Hidrogeología (Díaz, E.L., Tomás, J.R., Santi, M., D'Elia, M. y Dalla Costa, O., Compiladores), Asociación Internacional de Hidrogeólogos, p. 476.
- Simeonov, V., Stratis, J.A., Samara, C., Zachariadis, G., Voutsas, D., Anthemidis, A., Sofoniou, M. y Kouimtzi, Th. 2003. Assessment of the surface water quality in Northern Greece. *Water Research* 37: 4119-4124.
- Singh, K. P., Malik, A., Singh, V. K., Basant, N. y Sinha, S. 2006. Multi-way modeling of hydrochemical data of an alluvial river system-A case study. *Analytica Chimica Acta* 571: 248-259. DOI: 10.1016/j.aca.2006.04.080.
- Singh, K. P., Malik, A., Sinha, S., Mohan, D y Singh, V. K. 2007. Exploring groundwater hydrochemistry of alluvial aquifers using multi-way modelling. *Analytica Chimica Acta* 596: 171-182.
- Smilde, A., Bro, R. y Geladi, P. 2004. *Multi-way Analysis with Applications in the Chemical Sciences*. Wiley, John Wiley & Sons, Ltd.: England.
- Thorntwaite, C. W. y Mather, J. R. 1957. Instructions and tables for computing potential evapotranspiration and the water balance. *Laboratory of Climatology*, Publication núm. 10: Centertown, N. J.; 185-311.